

公表特許公報(A)

平4-504571

公表 平成4年(1992)8月13日

④Int. Cl. *	識別記号	序内整理番号	審査請求 未請求	部門(区分)
C 07 C 25/22 25/24 43/225	C	7731-4H 7731-4H 7375-4H*	予備審査請求 有	3 (2)

(全 12 頁)

④発明の名称 液晶特性を有するフェニルナフタレン

④特 願 平2-502987

④④出 願 平2(1990)1月16日

翻訳文提出日 平3(1991)7月16日

国際出願 PCT/GB90/00069

国際公開番号 WO90/08119

国際公開日 平2(1990)7月26日

優先権主張 ④1989年1月16日④イギリス(GB)④8900870.0

④発明者 グレイ, ジョージ・ウイリアム イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・16・4・ディー・ゼット、コツティングハム、ニューゲート・ストリート、グレンウッド (番地なし)

④出願人 イギリス国 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・ティー・アル、ホワイトホール (番地なし)

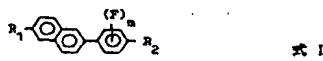
④代理人 弁理士 川口義雄 外4名

④指定国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB, GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

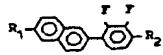
1. 一般式 I :



(式中、R₁及びR₂はC₁~₁₈のアルキル、アルコキシル、バーフルオロアルキル、バーフルオロアルコキシル及びアルキニルの中から選択され、R₃はCNでもよく、またR₃はフッ素又はNCSでもよい。mは0、1又は2であり、但し、R₁がアルキル又はアルコキシル、R₂がアルキル、アルコキシル、バーフルオロアルキル又はCNならば、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレン。

2. R₁及びR₂がアルキル及びアルコキシルの中から独立に選択され、mが1又は2であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

3. 式 :

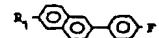


で表されることを特徴とする請求項2に記載のフェニルナフタレン。

4. R₁がアルキル又はアルコキシルであり、R₂がフッ素

であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

5. 式 :



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

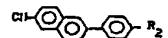
6. 以下のいずれかの式 :



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

7. R₁がCNであり、R₂がアルキル、アルコキシル又はアルキニルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

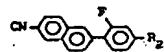
8. 式 :



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

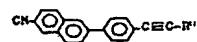
レン。

9. 式:



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

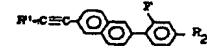
10. 式:



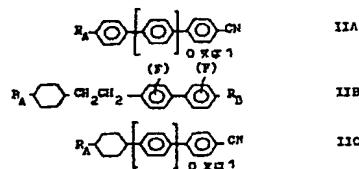
(式中、R₁はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

11. R₁がアルキニルであり、R₂がアルキル又はアルコキシルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

12. 式:



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルであり、R₂はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項



(式中、R₁及びR₂は独立的にn-アルキル又はn-アルコキシであり、(P)は環の1つがフルオロ置換基を有することを示している。)で表される化合物を50～95重量%含んでいることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

16. 式I (式中、R₁及びR₂はn-アルキル又はn-アルコキシの中から選択され、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを1～99重量%含んでいる強誘電性キラルスマクチャックC液晶材料であり、この材料が、1～20重量%の光学活性化合物を含み、全体で100重量%になることを特徴とする請求項14に記載の液晶材料。

17. mが2であり、フッ素が2位、3位にあることを特徴とする請求項16に記載の材料。



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

14. 少なくとも1種の成分化合物を請求項1に記載の式1で表されるフェニルナフタレンとする、少なくとも2種の成分化合物の混合物である液晶材料。

15. 前記液晶材料が、式I (式中、R₁がアルキル若しくはアルコキシルで、R₂がフッ素であるか、R₁がアルキニルで、R₂がアルキル若しくはアルコキシルであるか、又はR₁がCNで、R₂がアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルである。)で表されるフェニルナフタレンを5～50重量%含んでいるネマチック材料であり、またこの材料が、式IIA, IIB又はIIC:

明細書

液晶特性を有するフェニルナフタレン

本発明は、液晶特性を有する新規フェニルナフタレン、並びに液晶材料及び液晶装置での該フェニルナフタレンの使用に関する。

液晶材料及び液晶装置は、ネマチック若しくはコレステリック (N若しくはN*)相、又はスマクチャック (S)相、特にキラルスマクチャックC (Sc*)若しくはスマクチャックA (SA)相の電気光学特性を利用している。使用されている最も一般的な型の液晶材料は、ネマチック相を示す液晶材料であり、これらは、例えば腕時計、置時計、計算機、電子表示装置等で広範に使用されている。

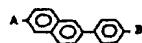
Sc*相は數msec、更には數μsecで切替えられるので、強誘電性Sc*相を示す液晶材料は、テレビ又はV D Uスクリーンのような高速切替表示装置で役立つ。Sc*切替の原理はとりわけ、N A Clark及びS T LagerwallによりAPP-Phys Lett 36 (1980) 899に記載されている。

SA液晶相を示す材料は、電極効果を利用する表示装置で使用される。

液晶材料は好ましくは、製造が簡単であり、また好まし

くは電極を含む広範な温度域で持続し、複屈折のような有用な物理化学特性を有する液晶相を示している。液晶材料の用途によっては、例えばいわゆる“電圧制御複屈折”(E.C.B.)効果形態(例えばM. P. Schlecker及びK. Fahrenschon, App. Phys. Lett. (1971), 19, 2912を参照)、澤田ランジスク(TFT)又は組ねじれネマチック(STN)装置で、高複屈折が要求されている。全ての好ましい必要特性が单一の液晶化合物中に認められることは稀であり、一般に液晶材料は成分化合物の混合物からなっている。このような使用に適した非常に多種の液晶化合物は公知であり、当業者には明白であろう。

フェニルナフタレン系を主成分とする式：



で表される液晶化合物は如られている。例えばBull. Soc. Chim. Fr. (1975) 11-12(2) 2521-6は上記式(式中Aはアルコキシであり、Bはアルキル又はアルコキシである。)で表される化合物を記載し、Helv. Chim. Acta (1985) 68 (5)

で選択される。

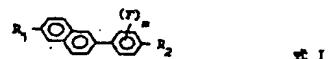
アルキル又はアルコキシル置換基であるR₁及び/又はR₂は好ましくは、ネマチック材料で使用するには1～8個の炭素原子を含み、スマクチック材料で使用するには3～12個の炭素原子を含んでいる。ネマチック材料で使用するには、R₁をアルキル若しくはアルコキシル、R₂をフッ素とする化合物、R₁をアルキニル、R₂をアルキル若しくはアルコキシルとする化合物、又はR₁をCN、R₂をアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルとする化合物が好ましい。スマクチックC材料用としては好ましくは、R₁及びR₂をn-アルキル又はn-アルコキシルの中から選択し、mは1又は2、特に2であり、好ましくは2位及び3位にフッ素を有する。

式Iで表されるフェニルナフタレンの好ましい全體構造を以下の式(式中、R₁及びR₂'は独立的にアルキル又はアルコキシルであり、R₂''はアルキルである)で表す。

特表平4-504571(3)

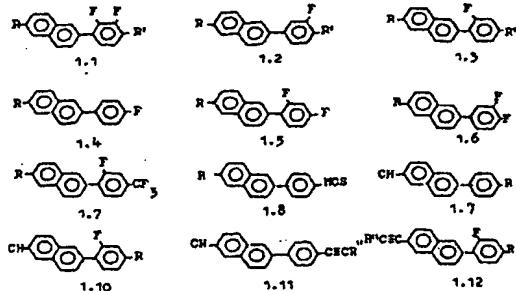
1406-26は上記式(式中R₁はアルキル又はアルコキシであり、Bはシアノ又はトリフルオロメチルである。)で表される化合物を記載している。本発明人は、改良された又は以前の特性にとって代わる液晶特性を提供する新規化合物を確定する目的で更にフェニルナフタレン系_構造するために、合成有機化学の進歩を適用した。

本発明は、一般式I：



(式中、R₁及びR₂はC₁～₈のアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシル及びアルキニルの中から選択され、R₂はCNでもよく、またR₂はフッ素又はNCSでもよい。mは0、1又は2であり、但し、R₂がアルキル又はアルコキシル、R₂がアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル又はCNならば、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを提供する。

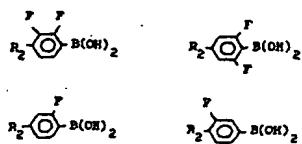
後述する本発明の好ましい実施例はよりわけ、製造の簡便さ及びその液晶特性を考慮して、特に高複屈折キマチック又は強誘電性Sc・液晶材料への使用の好適性を考慮し



ネマチック材料で使用するには、1.4、1.5、1.6、1.9、1.10、1.11及び1.12の構造が好ましい。スマクチック材料用には、1.1の構造が好ましい。

添付図面の第1図に示す一般に適用し得るルートA～Dにより式Iのフェニルナフタレンを製造し得る。これらのルートでは、個々の段階の反応条件はよく知られているが、最終生成物を得るために全ての段階を組み合わせることは新規方法である。最初に分子中にアミノ基をR₂として組み込み、例えば段階D1の酸素をパラブロモアニリンと結合させ、次いでアミノ基をイソチオシナネットに変換して、R₂がNCSの化合物、例えば1.8を製造するのが好ましい。この製造方法は当業者には明白であろう。

式：



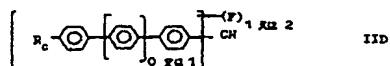
(式中、R₂はアルキル又はアルコキシルである。)で表される中間体の製造方法は、とりわけ公表されたWO 89/024225及びWO 89/08687に記載されている。

本発明は更に、少なくとも1種の成分化合物を式Iのフェニルナフタレンとする少なくとも2種の成分化合物の混合物である液晶材料を提供する。この材料は、ネマチック又はスマチック(例えばスマチックC, S, +若しくはS*)液晶相を示し得る。

特に式Iで表される多環のフェニルナフタレンは高複屈折であり、前述した如くこの特性を必要とする用途には好適となる。特に、アルキン基を含んでいる式Iの化合物の複屈折は高くなり得る。ある化合物の融点はかなり高いけれども、場合によっては、例えば1.1.1.2.1.9.

号、英国特許第2027708号、英国特許第2027027号、英国特許2063250号、英国特許第2071649号、英国特許第2070594号、英国特許第2071131号、英国特許第2081707号、英国特許第2079275号、英国特許第2080820号、英国特許第2089345号、英国特許出願公開第8203798号、ヨーロッパ特許第0060646号、英国特許第2111974号、米国特許第4482472号、英国特許第2118934号、米国特許第4506957号、英国特許第2121406号、ヨーロッパ特許出願公開第83303348.3号、英国特許第2134110号、ヨーロッパ特許出願公開第8430494.3号、ヨーロッパ特許出願公開第84303240.0号に記載の化合物が挙げられる。

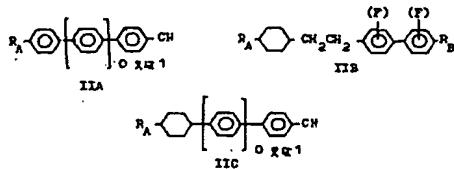
高い複屈折が所望される用途に使用するには、混合物は更に、式IID：



(式中、R₂はC₁₋₁₀のカーアルキル又はカーアルコキシ

特表平4-504571(4)

1.5, 1.6, 1.7, 1.10及び1.12のようにフェニル環上に1個以上のフルオロ置換基を導入することにより、融点を有用に下げることができる。式Iのフェニルナフタレンを、ネマチック液晶材料の成分及び他の公知のネマチック液晶化合物、特に例えば一般式IIA, B及びC：



(式中、R₂及びR₃は独立的にC₁₋₁₀のカーアルキル又はカーアルコキシであり、(F)は環の1つがフルオロ置換基を有することを示している。)で表される化合物、特に一般式IIAで表される化合物として使用し得る。ネマチック液晶材料の成分として有用に含まれ得る他の公知の化合物としては、例えば英国特許第1551043号、英国特許第1556994号、英国特許第1592147号、英国特許第1587819号、英国特許第1603076号、英國特許第2011940号、英國特許第2023136

号、英國特許第2027708号、英國特許第2027027号、英國特許2063250号、英國特許第2071649号、英國特許第2070594号、英國特許第2071131号、英國特許第2081707号、英國特許第2079275号、英國特許第2080820号、英國特許第2089345号、英國特許出願公開第8203798号、ヨーロッパ特許第0060646号、英國特許第2111974号、米国特許第4482472号、英國特許第2118934号、米国特許第4506957号、英國特許第2121406号、ヨーロッパ特許出願公開第83303348.3号、英國特許第2134110号、ヨーロッパ特許出願公開第8430494.3号、ヨーロッパ特許出願公開第84303240.0号に記載の化合物が挙げられる。

本発明のネマチック液晶材料は更に、コレステリック相を誘起させるための1種以上の光学活性化合物[特に式IIIA(式中R₂は(+)-2-メチルブチルである。)で表されるビフェニル]及び1種以上の多色性染料(pleochroic dyes)を含み得る。

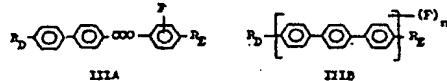
専一的ではないが通常、ネマチック液晶材料は5~50重量%の他の公知のネマチック材料を含み得る。光学活性化合物及び/又は多色染料が存在するとしても、一般にせいぜい1重量%までである。

式Iで表されるフェニルナフタレンをスマチックC混合物の成分として使用してもよい。上記構造1.1の化合物は広範な温度域で持続するSc相を示し、この化合物を使用すると、高速、例えばmsecレベルの切替速度を示すSc*混合物が得られ得るので、スマチックC混合物

特表平4-504571 (5)

の成分として使用するには、この化合物が特に好ましい。

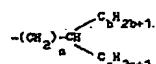
S_c相を示す他の化合物は、個々の成分化合物に対して特性の改良された混合物を提供する。S_c相を示し、このように使用され得る富多しい公知の化合物には、式 I I I A 及び I I I B :



(式中、R₁及びR₂は独立的にC₁—C₁₂のn-アルキル又はヨーアルコキシであり、式IIIIBのnは1又は2である。)で表される公知の化合物が含まれる。式IIIAでは、フッ素置換基がエステル結合に隣接しているのが好ましい。式IIIBでは、フッ素はn=1のときには中心環上にあるのが好ましく、n=2のときには2、3位、又は、2'、3'位にあるのが好ましい。

S_c混合物は更に、最もしくないスメクチック相（例えばS₀）を抑制するか又はより高温で相転移配列S_c→S₀を促進する添加剤を含み得る。これらの目的で使用し得る添加剤の例としては、式 I I I I C 又は I I I I D :

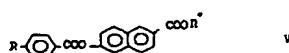
〔式中、R₄はシクロアルキル、環状テルペノイド環系、C₁₀—C₁₂アルキル又はC₁₀—C₁₂分枝状アルキル、特に式：



(式中、a は 0 又は 1 ~ 6 の整数であり、b 及び c は独立的に 1 ~ 6 である。) で表される C_{1-1} の α -アルキル又は分枝状アルキルである。] で表される不齊置換基を含む公知の化合物である。このような化合物では、R₁ はメチル、 $CH_2(C_6H_5)_2$ 又は種類残基が好ましい。

このような添加物の好適な例はWO 87/07890及びPCT/GB 88/01111に記載されている。

他の好ましい型の光学活性添加物は、例えば式 V :

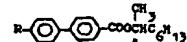


(式中、R₁はC₁~C₄のn-アルキル又はn-アルコキシルであり、R₂は1-メチリヘプチルである。)で表される、WO87/06577に開示されているナフチルエステルである。



(式中、R₁及びR₂は独立的にC₁—C₁₈のn-アルキル又はカーアルコキシである。)で表される化合物が挙げられる。

混合物が Sc + 相を示すようにさせるときには、混合物中に 1 種以上の光学活性化合物、即ち“添加物 (dopants)”を加える必要がある。このような多種多様な添加物、例えばヨーロッパ特許出願公開第 0110299 号に記載の化合物、即ち式：



(式中、RはC₁—C₅のカーボンアルキル又はアルコキシルである。)で表される1-メチルエピタノールのエステルは知られている。

しかししながら、特に好ましい添加物は、式 I V:



有効には、Sc*混合物は、相反する螺旋状ねじり効果を有する少なくとも2種の光学活性添加物を含み得る。

専一的ではないが通常、本発明の強誘電性 Sc * 混合物は、1~99重量%の式 I の化合物と、Sc 相を示す 0~99重量%の他の化合物と、0~30重量%の添加剤と、1~20重量%の光学活性化合物とを含み得る。

本発明の液晶材料を構造及び操作方法が公知の表示装置に使用し得る。電気光学表示装置は通常2つの基板からなり、これらの基板の間に液晶材料相が挟まれ得る。少なくとも一方の基板は光学的に透明であり、両方の基板は、好ましくは透明材料からなる電極を対向面上に有する。電極を介して液晶材料相に電界を適用することにより、直接又は好ましくは1つ以上の偏光フィルターを通して見ることができる電気光学効果が得られる。

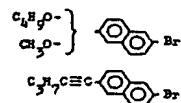
E C B 効果形旋蓋で使用するには、本発明の高複屈折ホマチック材料を有するのが特に好適であり得る。これらの高複屈折ホマチック材料は更に、液晶材料の小さな液滴が透明ポリマーのマトリックス内に分散している高分子分散液晶 (n-D L C) 材料で使用するのに特に好適であり得る。

これから、式 I のフェニルナフタレンの製造用の標準的

なルート A, B, C, D を示す第1図を 照して、本発明の非制限的な実施例を説明する。

各合成では、硫酸マグネシウムで乾燥した。

実施例1-式:



て表される物質の製造するためには使用するルートA

段階A1 (R=ブチル)

1-ブロモブタン (50 g, 0. 36 mol) をアセトン (90 ml) に溶解した溶液を、アセトン (1 L) 中 2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (40 g, 0. 18 mol) 及び炭酸カリウム (51 g, 0. 37 mol) の搅拌還流混合物に滴下した。搅拌した混合物を還流下で24時間加熱した。炭酸カリウムを沈降し、溶液に水を加えて、生成物をエーテル中に (2度) 抽出した。一緒にしたエーテル抽出物を水、5%水酸化ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥した。溶媒及び過剰の1-ブロモブタンを真空除去して、オフホワイト粉末を得、この粉末をエタノールから再結晶した。収量 92.2 g (64%)、融点 52~5

9°C.

Rをメチルとする代替方法では、2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (50 g, 0. 224 mol) 及び水酸化カリウム (15 g, 0. 268 mol) の搅拌した水溶液に、硫酸ジメチル (33.80 g, 0. 268 mol) を室温で添加した。搅拌した混合物を70°Cで1時間加熱し、一晩中室温で搅拌した。生成物を沪別して、10%水酸化ナトリウム、水で洗浄し、十分に乾燥し、次いでジクロロメタン中に抽出した。有機抽出物を10%水酸化ナトリウム、水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去して、無色の固体を得た。収量 50.9 g (96%)、融点 108~110°C。

段階A2

N-フェニルトリフルアミド (4.93 g, 0.0136 mol) を乾燥ジクロロメタン (25 ml) に溶解した溶液を、2-ヒドロキシ-6-ブロモナフタレン (2.80 g, 0.0126 mol) を乾燥ジクロロメタン (40 ml) 及び乾燥トリエチルアミン (2.55 g, 0.025 mol) に溶解させて、搅拌し、(-78°Cに) 冷却した溶液に乾燥窒素下で滴下した。搅拌した混合物を一晩中

室温に暖め、次いで炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、分離した水相をジクロロメタンで洗浄した。一緒にした有機抽出物を水で洗浄して、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ジクロロメタン) で精製して、無色の固体を得た。収量 7.20 g (99%)、融点 93~94°C。

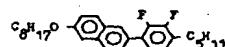
段階A3

ペント-1-イン (1.02 g, 0.015 mol) を乾燥THF (10 ml) に溶解し、搅拌し、(-5~0°Cに) 冷却した溶液に、n-ブチルリチウム溶液 (6 ml, ヘキサン中に 2.5 ml) を乾燥窒素下で滴下した。この混合物を室温で15分間搅拌し、(段階A2で製造した) 6-ブロモナフト-2-イルトリフレート (4.80 g, 0.0135 mol) を乾燥THF (20 ml) に溶解した溶液を -5~0°Cで滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) ("TTTP") (0.5 g, 0.43 mmol) を添加した。混合物を還流下で加熱し (90°Cで4時間)、次いで10%硫酸中に注入した。生成物をエーテル中に (2度) 抽出し、一緒にしたエーテル抽出物を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥

した。溶媒を真空除去し、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/石油留分 (沸点40~60°C)) で精製して、無色の固体を得た。収量 2.10 g (57%)。

この生成物を段階B1, C1, D1で直接使用するか又は公知の方法で還元して、アルキニル基をアルキル基に変換することができた。

実施例2-式:



て表される物質の製造のためには使用するルートB

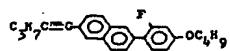
段階B1

上記段階A1を介して製造した2-オクチルオキシ-6-ブロモナフタレン (1.75 g, 5.22 mol) の溶解したエタノール (15 ml) 溶液を、(公知の) 1-ベンチル-2,3-ジフルオロフェニル福酸 (1.60 g, 7.02 mmol) 及びTTTP (0.312 g, 0.27 mol) をベンゼン (30 ml) に溶解させて、搅拌した溶液及び2M炭酸ナトリウム (30 ml) に乾燥窒素下で室温にて添加した。搅拌した混合物を還流下で23時間加熱した (100°C)。生成物を2度エーテル中に抽出し、

特表平4-504571(7)

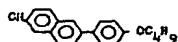
一緒にしたエーテル抽出物を塩水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/石油留分(沸点40~60°C) - ジクロロメタン10:1)で精製して、無色の固体を得た。この固体をエタノール-酢酸エチル(20:1)から再結晶して、無色の結晶を得た。収量1.90g(83%)。

段階A3の生成物及び公知の1-ブチルオキシ-3-フルオロフェニル醋酸を使用し、同様の方法により、式:



で表される化合物を製造した。収率63%。

実験例3-式:



で表される物質の製造のために使用するルートC

段階C1

乾燥DMF(75ml)中2-メトキシ-6-ブロモナフタレン(1.2g, 0.051mol)及びシアン化銅(I)(5.26g, 0.059mol)の混合物を185°Cで5時間加熱した。冷却した混合物を10%塩酸中に注入

0.24mol)、段階C2の生成物(4g, 0.024mol)、トリエチルアミン(4.9g, 0.049mol)。収量7.20g(99%)、融点93~94°C。

段階C4

硝酸カップリング段階の方法は段階B1で説明した通りであり、ブロモナフタレンの代わりに段階C3の生成物を使用し、またTTTPと共に塩化リチウムを添加した。量は以下の通りである: 段階C3の生成物(0.53g, 1.76mmol)、WO₈₉/02425の30~31ページに記載の如く製造した4-n-ブチルオキシフェニル醋酸(0.45g, 2.32mmol)、TTTP(0.13g, 0.11mmol)、塩化リチウム(0.22g, 5.22mmol)。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/石油留分(沸点40~60°C) - ジクロロメタン1:1)で精製し、無色の固体を得、この固体をヘキサン-ジメトキシエタン(1:1)から再結晶して、無色の結晶を得た。収量0.30g(58%)。

同様の方法により、式:



し、生成物をエーテル中に抽出した。不溶性の塩を沈殿し、分離した水層を塩水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去し、残留物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/石油留分(沸点40~60°C) - ジクロロメタン1:2)で精製して、淡黄色固体を得た。収量7.60g(81%)、融点103~104°C。

段階C2

段階C1の生成物(6.90g, 0.0377mol)を乾燥ジクロロメタン(125ml)に溶解し、搅拌し、(-78°C)に冷却した溶液に、三臭化堿素(24g, 10.0ml, 0.0956mol)の溶解した乾燥ジクロロメタン(200ml)溶液を乾燥窒素下で滴下した。搅拌した混合物を一晩中室温に暖めた。水を注意深く添加して、黄色沈殿物を生成させた。生成物を2度エーテル中に抽出し、一緒にした有機抽出物を水で洗浄して、乾燥した。溶媒を真空除去した。収量6.40g(100%)、融点156~157°C。

段階C3

製造方法は前記段階A2で記載した通りである。量は以下の通りである: N-フェニルトリフルアミド(9g, 0.

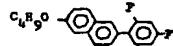
で表される化合物を製造した。4-ブチルオキシ-2-フルオロフェニル醋酸をWO₈₉/02425の34~35ページに記載の如く製造した4-ペント-1-イニルフェニル醋酸を以下の如く製造した。

ペント-1-イン(5.28g, 0.078mol)を乾燥THF(50ml)に溶解し、搅拌し、(-5~0°C)に冷却した溶液に、n-ブチルリチウム溶液(7.8ml, ヘキサン中に1.0M, 0.078mol)を乾燥窒素下で滴下した。この混合物を10分間搅拌し、次いで乾燥塩化亜鉛(10.80g, 0.079mol)の溶解した乾燥THF(100ml)溶液を-5~0°Cで滴下した。混合物を室温で15分間搅拌し、パラヨードプロモベンゼン(5.28g, 0.078mol)の溶解した乾燥THF(100ml)溶液を-5~0°Cで滴下した。次いで、TTTP(2.31g, 2.0mmol)を添加した。混合物を一晩中搅拌し、次いで10%塩酸中に注入した。生成物を2度エーテル中に抽出し、一緒にしたエーテル抽出物を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去した。収量14.20g(82%)。

WO₈₉/02425の31ページに記載の段階1B

で使用したのと同一の方法により、られた実験中のこの1-ブロモ-4-ペント-1-イニルベンゼン(13.45g, 0.06mmol)の収率は91%であった。使用量は次の通りである:マグネシウム(1.7g, 0.07mol), 硫酸トリイソプロピル(23g, 0.12mol)。

実験例4-式:



で表される物質の製造のために使用するルートD

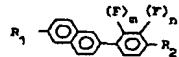
段階D.1

(段階A.1で製造した)2-ブロモ-6-ブロキシナフタレン(8.60g, 0.031mol)を乾燥THF(60ml)に溶解し、攪拌し、(-78°C)に冷却した溶液に、N-アブチルリチウム(12.40ml, ヘキサン中に2.5M, 0.031mol)を乾燥窒素下で滴下した。反応混合物をこのような条件下で2.5時間維持し、次いで硫酸トリイソプロピル(12g, 0.064mol)を乾燥THF(50ml)に溶解し、予め冷却した溶液を-78°Cで滴下した。混合物を一晩中室温に暖め、次いで10%塩酸(80ml)と一緒に1時間搅拌した。生成物を

で表される化合物を製造した。

実験例5-製造した化合物の特性

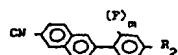
表1



	R ₁	R ₂	n	E	E	液晶転移(℃)
1.1*	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇	1	1	K 38 Sc 44.5 Sa 75 N 83.5 I	
1.4	n-C ₈ H ₁₇ O	F	0	0	K 128.5(N 112.9) I	
1.5	n-C ₈ H ₁₇ O	F	1	0	K 72 (N 83.0) I	
1.6	n-C ₈ H ₁₇ O	F	0	1	K 81.5(N 42.0) I	
1.7	n-C ₈ H ₁₇ O	CF ₃	1	0	K 78.5 Sa 105.5 I	
1.12	n-C ₈ H ₁₇ OOC	n-C ₈ H ₁₇ O	1	0	K 88.5 N 108.5 I	

* この化合物は20°Cで△n=0.19の複屈折を示した。

表2



	R ₁	n	E	液晶転移(℃)
1.9	OC ₈ H ₁₇	0		K 98.5 N 107.5 I
1.10	OC ₈ H ₁₇	1		K 84.5 N 129.5 I
1.11	C≡CC ₈ H ₁₇	0		K 113 N 198 I

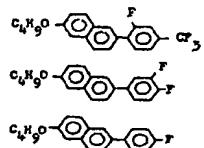
特表平4-504571(8)

2度エーテル中に抽出し、一緒にした抽出物を水で洗浄し、乾燥した。溶媒を真空除去し、無色の固体を得た。収量8.5g(100%)。

段階D.2

段階D.1で製造した粗製(2.27g, 9.30mol)と、(公知の)1-ブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン(1.37g, 7.10mmol)とのカップリングを、TTTP(0.26g, 0.23mmol)を使用して前記段階B.1の方法により実施した。生成物をエタノールから再結晶して、無色の結晶を得た。収量1.40g(63%)。

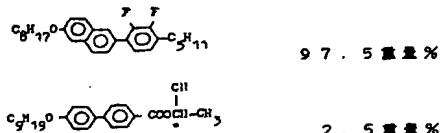
同様の方法を適用し、また公知の4-ブロモ-3-フルオロトリフルオロメチルベンゼン、1-ブロモ-3,4-ジフルオロベンゼン及びパラブロモフルオロベンゼンを使用して、式:



これらの特性は、式Iで表されるフェニルナフタレンが有用なネマチック及び/又はスマクチックC液晶特性を有し、また広範な温度域でこれらの有用な相を示すことを指示している。

実験例6-複数電性Sc*液晶混合物

式:



で表される組成の混合物を製造した。この混合物はK 5 ·Sc* 33 Sa 75 N 80.5 Iの液晶転移を示した。

混合物は以下に示す如き自発分極P_s(nC cm⁻²)及びSc*円錐角(cone angles)を示した。

表3

温度(℃)	P _s (nC cm ⁻²)	円錐角(°)
32	0.1	3.5
30	1.3	6.5
28	1.8	8.5

25	2.2	10.5
20	2.8	1.1
1	2.9	
15	3.1	
10	3.3	
5	3.5	

2.0 μmのセルを25°Cで使用して、この混合物の切替速度を以下の如く測定した。

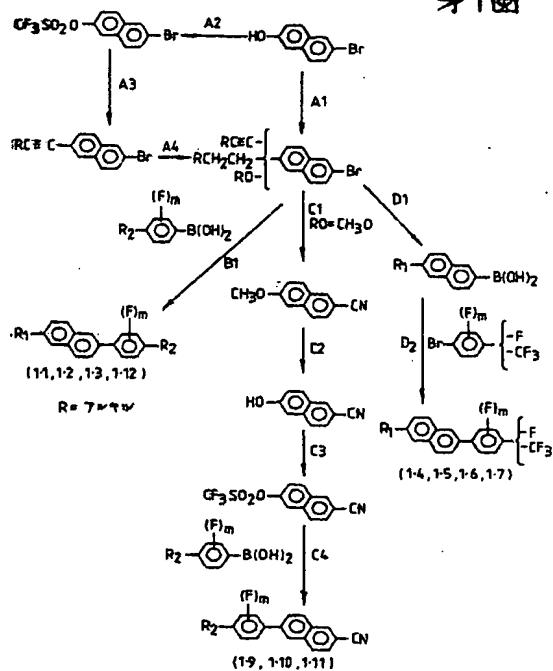
表4

電圧(Vビーコン)	切替時間(μsec)
2.0	1.20
3.0	7.6
4.0	5.4
5.0	4.5
6.0	3.7
7.0	3.2

従って、この混合物は、室温Sc*相を示す高速切替強誘電性Sc*材料である。

特表平4-504571()

式1図



補正書の写し(商説文)提出書(特許法第116条の3)

平成3年7月16日

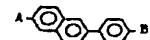
特許庁長官 深沢直哉

- 特許出願の表示 PCT/GB 90/00069 図
- 発明の名称 液晶特性を有するフェニルナフタレン
- 特許出願人 住所 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・6・1・ティー・アール、ホワイトホール(番地なし)
名称 イギリス国
- 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番11号 山田ビル
(郵便番号160) 電話(03)3335-1111
(03)3335-1111弁理士 川口義雄
(ほか4名)
- 補正書の提出年月日 1991年4月29日
- 特許書類の目録
- (1) 補正書の商説文

1項

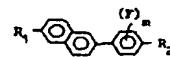
3-4 条補正別紙1

フェニルナフタレン系を主成分とする式:



で表される液晶化合物は知られている。例えば B u 1 1
S o c Ch i m Fr (1975) 11-12 (2) 2
5 2 1-6 は上記式(式中Aはアルコキシであり、Bはアルキル又はアルコキシである。)で表される化合物を記載し、He i v Ch i m A c t a (1985) 6 8 (5)
1 4 0 6 - 2 6 は上記式(式中Aはアルキル又はアルコキシであり、Bはシアノ又はトリフルオロメチルである。)で表される化合物を記載している。本発明人は、改良された又は以前の特性にとって代わる液晶特性を提供する新規化合物を確定する目的で更にフェニルナフタレン系を探索するために、合成有機化学の進歩を適用した。

本発明は、一般式 I :



式 I

(式中、R₁及びR₂はC₁-C₄のアルキル、アルコキシル、バーフルオロアルキル、バーフルオロアルコキシル及びア

ルキニルの中から選択され、R₁はCNでもよく、またR₁はフッ素、CN又はNCSでもよい。mは0、1又は2であり、但し、R₁がアルキル又はアルコキシル、R₂がアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル又はCNならば、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレンを提供する。

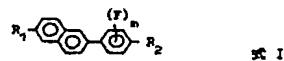
後述する本発明の好ましい実施例はとりわけ、製造の簡単さ及びその液晶特性を考慮して、特に高機能性マテックスは強誘電性S_c-液晶材料への使用の好適性を考慮して選択される。

アルキル又はアルコキシル置換基であるR₁及び/又はR₂は好ましくは、ネマチック材料で使用するには1~8個の炭素原子を含み、スマートチック材料で使用するには3~12個の炭素原子を含んでいる。ネマチック材料で使用するには、R₁をアルキル若しくはアルコキシル、R₂をフッ素とする化合物、R₁をアルキニル、R₂をアルキル若しくはアルコキシルとする化合物、又はR₁をCN、R₂をアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルとする化合物が好ましい。スマートチックC材料用としては好ましくは、R₁

3.4 細部正誤表

請求の範囲

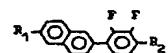
1. 一般式 I:



(式中、R₁及びR₂はC₁~₁₂のアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシル及びアルキニルの中から選択され、R₁はCNでもよく、またR₁はフッ素、CN又はNCSでもよい。mは0、1又は2であり、但し、R₁がアルキル又はアルコキシル、R₂がアルキル、アルコキシル、パーフルオロアルキル又はCNならば、mは1又は2である。)で表されるフェニルナフタレン。

2. R₁及びR₂がアルキル及びアルコキシルの中から独立的に選択され、mが1又は2であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

3. 式:

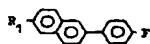


で表されることを特徴とする請求項2に記載のフェニルナ

フタレン。

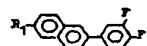
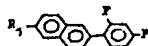
4. R₁がアルキル又はアルコキシルであり、R₂がフッ素であることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

5. 式:



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

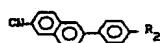
6. 以下のいずれかの式:



で表されることを特徴とする請求項4に記載のフェニルナフタレン。

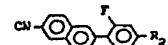
7. R₁がCNであり、R₂がアルキル、アルコキシル又はアルキニルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

8. 式:



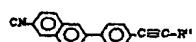
(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

9. 式:



(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

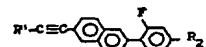
10. 式:



(式中、R¹はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項7に記載のフェニルナフタレン。

11. R₁がアルキニルであり、R₂がアルキル又はアルコキシルであることを特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

12. 式:



特表平4-504571(11)

(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルであり、R₂はアルキルである。)で表されることを特徴とする請求項
11に記載のフェニルナフタレン。

13. 以下のいずれかの式:

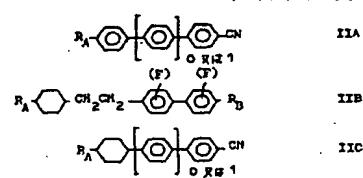


(式中、R₁はアルキル又はアルコキシルである。)で表される特徴とする請求項1に記載のフェニルナフタレン。

14. 少なくとも 1 種の成分化合物を請求項 1 に記載の式 I で表されるフェニルナフタレンとする、少なくとも 2 種の成分化合物の混合物である液晶材料。

15. 前記液晶材料が、式 I (式中、R₁がアルキル若しくはアルコキシルで、R₂がフッ素であるか、R₂がアルキニルで、R₃がアルキル若しくはアルコキシルであるか)

又はR₁がC₆Nで、R₂がアルキル、アルコキシル若しくはアルキニルである。)で表されるフェニルナフタレンを5～50重量%含んでいるネマチック材料であり、またこの材料が、式II A、II B又はII C:



(式中、R₁ 及び R₂ は独立的に C₁₋₁₀ のカーネル基又はカーネルアルコキシであり、(F) は環の 1 つがフルオロ置換基を有することを示している。) で表される化合物を 50 ~ 95 重量% 含んでいることを特徴とする請求項 1-4 に記載の液晶材料。

16. 式 I (式中、R₁ 及び R₂ は n-アルキル又はローハルコキシルの中から選択され、m は 1 又は 2 である。) で表されるフェニルナフタレンを 1~99 重量% 含んでいる強誘電性キラルスマクチャック C 液晶材料であり、この材料が、1~20 重量% の光学活性化合物を含み、全体で 100 重量% になることを特徴とする請求項 1~4 に記載の液晶

17. m が 2 であり、フッ素が 2 位、3 位にあることを特徴とする難求項 16 に記載の材料。

国際検索報告		International Application No. PCT/GB 90/00069	
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Patent Classification 1976, Revised 1989)			
According to International Patent Classification (IPC) or to a more advanced classification system, such as CPC, ECLA or USPC			
IPC5: C 07 C 25/24, C 09 K 19/32, C 07 C 43/225, 255/54, 255/52			
II. FIELDS SEARCHED			
Examination Searched		Information Documentations Searched	
IPC5: C 07 C 25/00, 43/00, 255/00, C 09 K 19/00		Classification Systems	
Documentations Searched other than International Documentations in the earlier and later Documentations are indicated in the Index Section 7			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category	Character of Document, **	Textual References, ***	Reference to Claim(s), **
Y	Helvetia Chimica Acta, volume 68, fasc. 5, 14 August 1985. D.H. Lauk et al.: "Synthese und fliessigkristalline Eigenschaften 2,6- disubstituierter Naphthaline", pages 1406-1426 see the whole article cited in the application --"		1,14-17
Y	Molecular Crystals and Liquid Crystals + Letters, volume 99, no. 1/4, 1983. Gordon & Breach, Science Publishers, Inc., (USA) G.W. Gray et al.: "Synthesis and properties of some 2-n-Alkyl-5-(4'- substituted-phenyl)-1,4'- dihydronaphthalenes and 1,2,3,4'- tetra-hydronaphthalenes", pages 121-138 see the whole article		1,14-17
* Search performed in these documentations.			
** See also Surface of the International Search Report which is not necessarily identical with the documentations used for the examination of the application.			
*** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
* The following documents are cited in the International Search Report as being relevant to the application.			
** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
*** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
*** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
*** References made by the International Search Report to the International Application and to the International Search Report.			
IV. CERTIFICATION			
Name of the Author/Examiner of the International Search Report		Date of mailing of the International Search Report	
17th April 1990		22.03.90	
International Search Authority		Examiner/Assistant Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		H. P. 21	

第1頁の統計

④Int.Cl.*	識別記号	府内整理番号
C 07 C 255/52		7330-4H
255/54		7330-4H
331/28		7375-4H
C 09 K 19/32		6742-4H
19/42		6742-4H

優先権主張 ④1989年11月10日④イギリス(GB)④8925414.8

④発明者 トイン, ケネス・ジョンソン	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・6・8・キ ュー・ダブリュ、ハル、ホール・ロード・25
④発明者 レイシー, デビッド	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・18・9・エ ヌ・エヌ、ハル、キルデイル・クローズ・19
④発明者 ハード, マイケル	イギリス国、ノース・ハンバーサイド・エイチ・ユー・18・9・エ ヌ・エヌ、ハル、アンラバイ・パーク・ロード・サウス・22